

FQ5-513. JPO. OA.
ref 4

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139943

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	FI
C 08 L 23/00		C 08 L 23/00
C 08 J 9/12	CES	C 08 J 9/12 CES
C 08 K 5/14		C 08 K 5/14
C 08 L 23/08		C 08 L 23/08
23/10		23/10

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-177041	(71) 出願人	591001248 ソルヴェイ ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル リ ューデュ プランス アルペール 33
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月2日	(72) 発明者	ピエール マート ベルギー ベー1040 ブリュッセル リ ュー ド シーカンブル 20
(31) 優先権主張番号	09600602	(72) 発明者	エドモン ミュルカン ベルギー ベー1420 プレーヌ ラルード アベニュー ド レストレー 70
(32) 優先日	1996年7月2日	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)
(33) 優先権主張国	ベルギー (BE)		

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン及びエチレン-酢酸ビニルコポリマーを基剤とする組成物

(57) 【要約】

【課題】 可塑化されたPVCの良好な固有特性（高温及び低温挙動、熱成形性、高周波数溶接適性、可撓性等）と、容易にリサイクルされる可能性とを併せ持つ自動車の内装飾品に適する新規材料を提供する。

【解決手段】 i) 40乃至80重量%の、1種以上のポリオレフィン (PA) を含む1種以上の未架橋組成物 (A)、及び

ii) 60乃至20重量%の、1種以上のプロピレンポリマー (PB) と1種以上のエチレン-酢酸ビニル (EVA) コポリマーを含む1種以上の架橋組成物 (B) を含む組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 i) 40乃至80重量%の、1種以上のポリオレフィン(PA)を含む1種以上の未架橋組成物(A)、及び

ii) 60乃至20重量%の、1種以上のプロピレンポリマー(PB)と1種以上のエチレン-酢酸ビニル(EVA)コポリマーを含む1種以上の架橋組成物(B)を含む組成物。

【請求項2】 前記架橋組成物(B)が、10乃至49重量%の1種以上のプロピレンポリマーと、90乃至51重量%の1種以上のエチレン-酢酸ビニルコポリマーを含む請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記架橋組成物(B)に使用される前記プロピレンポリマー(PB)のメルトインデックス(MFI)が4g/10分未満である請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 前記架橋組成物(B)が、1種以上のプロピレンポリマー(PB)、1種以上のEVAコポリマー、100乃至1500重量ppmの1種以上の架橋剤を加工することにより予め調製される請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 前記架橋組成物(B)のEVAコポリマーの酢酸ビニル含量が12乃至40重量%である請求項1乃至4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 前記架橋剤が実質的に1種以上の有機ペルオキシドから成る請求項4記載の組成物。

【請求項7】 前記未架橋組成物(A)が1種以上のポリオレフィン(PA)と1種以上のEVAコポリマーを含む請求項1乃至6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の組成物から製造された製品。

【請求項9】 請求項1乃至7のいずれかに記載の組成物から製造されたフォームシート。

【請求項10】 i) 組成物(A)及び(B)の混合物を加圧下で溶融し、

ii) 1種以上のガスを加圧下でそれに注入し、かつ
iii) ガスを含む混合物(A)/(B)を押し出された混合物の膨張を引き起こすような条件下で押し出す、請求項1乃至7のいずれかに記載の組成物からフォームの形の製造を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車業界において使用されうるシート、特にフォームシートの製造に特に有利であることが見いだされている、ポリオレフィン及びエチレン-酢酸ビニルコポリマーを基剤とする組成物に関する。本発明は又その組成物から製造された製品及びそれを製造する方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】長年自動車の内部装飾品の市場は、ダッ

シュボードの場合にはABSと組み合わせた、ドアの装備品及びサンバイザーの製造には高度に可塑化されたPVCシートの使用により支配されてきた。これらの物質の性質は有利であるけれども、この用途にPVCを使用することに欠点もある。“曇り”(揮発性成分、特に可塑剤の蒸発、及びそれらの窓への付着)又は時間経過に伴う脆化のような、可塑剤の使用に関連することとは別に、PVCは自動車業界で使用される大部分のその他のポリマーと相溶性ではなく、そのためリサイクルする前にその他の自動車の成分と分離する必要がある。したがって、可塑化されたPVCの良好な固有特性(高温及び低温挙動、熱成形性、高周波数溶接適性、可撓性等)と、特に直接熱的リサイクルにより、又は自動車に使用されるその他のポリマーとともに再使用することにより容易にリサイクルされる可能性とを併せ持つ新規材料が必要である。

【0003】提案される組成物は、それから得られる製品における優れた機械的性質及び安定性を確保するばかりでなく、その用途に有用であるという見地から高周波数溶接適性であるべきである。更に、これらの組成物のレオロジーは高品質熱成形、特にしば付けを許容するようなそれであるのが適する。ポリオレフィン、特にプロピレンホモポリマー又はコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー及び任意に加工中に架橋剤として使用するペルオキシドを基剤とする種々の組成物がすでに提案されている。文献第W0-93/24568号には、特に押出により、パウチ、バッグ、管及びクロージャーのような医学分野における種々の用途の高周波数溶接適性製品が得られる組成物が記載されている。使用したポリマー組成物は、1種以上のエチレン-酢酸ビニルコポリマー、1種以上のプロピレンポリマー、約0.01乃至5重量%の架橋剤及び約0.1乃至35重量%の1種以上のその他のポリマーを含む。しかしながら、これらの組成物から最初に得られるシートは熱成形が困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、法外な費用を必要とすることなく、自動車の内部装飾品の用途において特に有利にPVCに代わりうる高周波数溶接適性組成物を提供することを目的とする。これらの組成物は、リサイクルが可能でありつつ、特にしば付け適性、熱及びUVに対する挙動、mattness及び難燃性の範囲ではこの用途において通常の基準に合わなければならない。特に、熱成形性でなければならないし、このために適するレオロジーを示さなければならない。それらは更に、フォームの形、特にシートの形の製品の製造に相応しくなければならない。このことが非常に特定の、特にレオロジー上の性質を必要とする。架橋剤を含む組成物からフォームを製造することはすでに提案されている。しかしながら、そのような場合には満足なレオロジー性を得るのに高い架橋度が一般的に必要であり、そのことがリサ

イクルの見地から非常に不便である。事実上、高い架橋度ではゲルが形成され、このことがかなりリサイクルを混乱させる。更に、架橋したフォームの製造中には、押出後に架橋が一般的におこり、この製造を更に複雑にする。一般的に自動車の内装品に使用されるような、シート/フォーム型の多層シートの製造に使用しうる組成物を開発することが更に望ましい。そのような多層シートの一一般的なモデルには、熱可塑性ポリオレフィンを基剤とする表面シート及び可塑化されたPVCを基剤とするフォームが含まれる。そのようなシートのリサイクルは重要な問題を提供し、多くの場合には物質の分離に複雑な系を必要とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明は、
i) 40乃至80重量%の、1種以上のポリオレフィン(PA)を含む1種以上の未架橋組成物(A)、及び
ii) 60乃至20重量%の、1種以上のプロピレンポリマー(PB)と1種以上のエチレン-酢酸ビニル(EVA)コポリマーを含む1種以上の架橋組成物(B)を含む組成物に関する。特に、10重量%以上、好ましくは20重量%以上で、49重量%以下、好ましくは40重量%以下の1種以上のプロピレンポリマー(PB)を含む架橋組成物(B)を用いることにより良好な結果が得られた。プロピレンの他に、プロピレンポリマー(PB)は任意に、好ましくは α -オレフィンから選択された1種以上のその他のモノマーを含みうる。それは、ホモポリマーでもランダム又はブロックコポリマー、ターポリマー等でも同様によい。プロピレンポリマー(PB)は、50重量%以上のプロピレンを含むのが有利である。好ましくは75重量%以上のプロピレンを含む。プロピレンホモポリマーが特に好ましい。そのメルトインデックス(MFI)(230°C、2.16kgにおいてISO標準1133-1991バージョンに従って測定。)は、10g/10分未満、好ましくは4g/10分未満であるのが有利である。0.1g/10分以上、好ましくは0.4g/10分以上であるのが更に有利である。

【0006】架橋組成物(B)は、1種以上のプロピレンポリマー(PB)、1種以上のEVAコポリマー、100乃至1500重量ppmの1種以上の架橋剤を加工することにより予め調製するのが好ましい。架橋組成物(B)は更に、51重量%以上、好ましくは60重量%以上で、90重量%以下、好ましくは80重量%以下の1種以上のエチレン-酢酸ビニル(EVA)コポリマーを含むのが有利である。この酢酸ビニルコポリマーの含量は一般的には12重量%以上、好ましくは18重量%以上で、40重量%以下、好ましくは32重量%以下である。組成物(B)の総酢酸ビニル含量は、プロピレンポリマー(PB)及びEVAコポリマーの総量に対して、12重量%以上、好ましくは15重量%以上で、25重量%以下、好ましくは22重量%以下であるのが更

に有利である。EVAコポリマーの場合には、0.5g/10分以上、特に1.5g/10分以上のMFI値(190°C、2.16kgにおいてこの場合もISO標準1133に従って測定。)が好ましい。この値は、25g/10分未満、好ましくは9g/10分未満であるのが有利である。

【0007】本発明の別の有利な態様によれば、プロピレンポリマー及びEVAコポリマーのメルトインデックス(MFI_{PB}及びMFI_{EVA})(前述のそれぞれの条件下で測定し、g/10分で表す。)は以下の関係式に適合すべきである。

$$\text{MFI}_{\text{PB}} \cdot \text{P}_{\text{PB}} / \text{MFI}_{\text{EVA}} \cdot \text{P}_{\text{EVA}} < 1$$

好ましくは、

$$\text{MFI}_{\text{PB}} \cdot \text{P}_{\text{PB}} / \text{MFI}_{\text{EVA}} \cdot \text{P}_{\text{EVA}} < 0.7$$

式中、P_{PB}及びP_{EVA}は成分PB及びEVAのそれぞれの重量分率を示す(P_{PB}+P_{EVA}=1)。調製中に組成物(B)の架橋を生じさせるために架橋剤を使用する。その量は一般的には1500重量ppm未満、好ましくは900重量ppm未満、特に700重量ppm未満である。その量は更に一般的には100重量ppm以上、好ましくは200重量ppm以上である。これらの極少量の架橋剤で、組成物(B)の、本発明において有利な一定の架橋を生じさせることができる。プロピレンポリマー(PB)、EVAコポリマー及び架橋剤の含量は、プロピレンポリマー(PB)及びEVAコポリマーの重量を100%として重量で表される。

【0008】本発明の別の有利な態様によれば、組成物(B)は、10乃至49重量%の1種以上のプロピレンポリマー及び90乃至51重量%の1種以上のEVAコポリマー(その酢酸ビニル含量は12乃至40重量%である。)を含み、比 $\mu_{0.25}/\mu_{100}$ (これらのパラメータは、レオゴニオメータを用い170°Cにおいてそれぞれ0.25s⁻¹及び100s⁻¹で測定した剪断粘度を表す。)が25より大きく、比 $\mu_{\text{maxF}}/\mu_{0.25}$ (これらのパラメータは、それぞれ、試料に加えられた張力が最大のときの伸びの粘度、及び0.2sの牽引後に測定されたそれを表す。いずれの場合も170°Cにおいて測定した。)が5より大きいことを特徴とする。架橋剤の分解温度(スコーチ温度)は、好ましくはEVAコポリマーの融解温度より高い。架橋剤の濃度は、活性酸素の百分率に基づき10重量%である。異なる濃度の場合には3つの規則が適用されよう。架橋剤は、実質的には、好ましくは2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン(DHBP)、ジクミルペルオキシド(DCUP)、tert-ブチルクミルペルオキシド(BCUP)、ジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン(DYBP)又は1,3-ジ(2-tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(DIPP)から選択された1種以上の有機ペルオキシドから成るのが有利である。示されている架橋剤の量は、架橋組成物(B)の調製中に完全に使用されるとという仮定と符号する。多く

の場合、架橋剤はこの調製中に完全に反応し、その結果、調製の終了時には組成物(B)には含まれない。

【0009】ある種の組成物(B)の高分子成分が、酸化防止剤のような架橋剤の効果を減少させる添加剤を含む場合には、あるいは作業条件が、架橋剤が完全には反応できないような場合、特に架橋組成物(B)の調製時間(例えば、押出機を用いる場合には押出機の滞留時間)が完全な反応に必要な時間より短い場合には、前記の架橋剤の量は架橋剤の有効な含量が十分であるように適合させる必要がある。使用する成分への酸化防止剤の添加は好ましくは回避されるべきである。架橋剤はそれだけでプロピレンポリマー(PB)及びEVAコポリマーへ添加してもよいし、架橋剤と相溶性のキャリアーのマスター配合物の形でそれらと混合してもよい。特に、架橋剤は実質的にポリエチレンからなるキャリアー上で使用しうる。架橋剤のための任意のキャリアーは、好ましくはプロピレンポリマー(PB)及びEVAコポリマーの総重量の5%以下である。架橋組成物(B)は、その成分の反応押出法により調製するのが有利である。熔融状態の本発明の組成物の成分のプレミックスの製造(配合)を回避することにより、換言すれば、単一工程で処理を実施することにより良好な結果が得られた。この種の組成物の場合には、反応押出の作業条件においては、いかなる制限も伴わずに2種類のポリマー(EVA-PB)のマクロラジカルが一緒に反応しうると思われる。次いで長い分枝鎖状のEVA-PBコポリマーが形成される。2種類の相溶性のポリマーを相溶化するにはこの種のコポリマーが理想的である。更に、他のEVA上にEVA分岐が形成され、プロピレンポリマー(PB)の部分的解重合がおこるであろう。

【0010】本発明の組成物を使用することにより得られる製品が熟成形される用途においては、長い分岐の形成は非常に有利である。この分岐は、線状構造及び高分子量のポリマー又はその混合物の場合のように高剪断速度で粘度が増大することなく、低剪断速度における粘弾性(熔融強度及び熟成形性)を改良させる。したがって押出適性が確保される。熔融強度が高いという性質の他に、これらの分岐は高分子間に形成されるからみあいによる歪みの硬化に寄与する。この性質は、シートが熟成形されるときに厚さを一様に保持しうる。したがって、他の領域より有意に延伸される領域の形成が回避される。本発明の組成物は、好ましくは25重量%以上の架橋組成物(B)を含む。更に、40重量%以下の架橋組成物(B)を含むのが有利である。未架橋組成物(A)は好ましくは50重量%以上の1種以上のポリオレフィン(PA)を含む。ポリオレフィン(PA)は、50重量%以上の1種以上のオレフィン、好ましくはプロピレンと、任意に1種以上のその他の少量のコモノマーを含むポリマーであればいずれでもよい。ポリオレフィン(PA)は好ましくは低粘度であり、換言すればそのメ

ルトインデックス(ISO 標準1133-1991 バージョンに従って測定した。)が3g/10分(230℃、2.16kgの条件)以上である。更に有利なことには低弾性である。

【0011】前述の組成物から製造される製品の高周波数(HF)溶接適性を改良することが望ましい場合には、組成物(A)が、例えばエチレンと1種以上の極性モノマーとのコポリマー又はターポリマーのような極性ポリマーを1種以上含むのが望ましい。このため、好ましい別の態様によれば、未架橋組成物(A)は1種以上のポリオレフィン(PA)と1種以上のEVAコポリマーを含む。特に好ましくは、10乃至49重量%の1種以上のポリオレフィン(PA)と、51乃至90重量%の1種以上のEVAが使用される。組成物(A)において1種以上のEVAが使用される場合には、この組成物中の酢酸ビニルの含量は、組成物(A)の総重量に対して12乃至40重量%であるべきである。特に好ましい別の態様によれば、1種以上の架橋剤以外は、組成物(A)は組成物(B)と同一の成分をほぼ同一の割合で(5%以内)含む。この態様は、本発明の組成物のリサイクルの見地から非常に有利である。未架橋組成物(A)が1種以上のポリオレフィン(PA)と1種以上のEVAコポリマーを含む場合には、これらのポリマーは架橋組成物(B)について前述したようなメルトインデックスを有するべきである。前述した実質的な成分の他に、前述の組成物(A)及び/又は(B)は、(関係する組成物の重量又は容量に対して)25%以下の重量又は容量の、1種以上の公知の添加剤及び/又は充填剤を更に任意に含みうる。添加剤の例は難燃剤、UV安定剤、滑剤及び顔料である。充填剤の例は炭酸カルシウム、硫酸バリウム、セルロースを基剤とする繊維、ガラス繊維等である。

【0012】本発明は又、前述した組成物から製造した製品にも関する。これらの製品は、可撓性、熟成形適性、高周波数溶接適性、燃焼挙動及び優れた高温及び低温特性に関して、前述の用途の見地から必要とされる性質全てを示す。これらの製品は、使用するポリマーが自動車業界において一般的に使用されるその他のポリマーと良好な相溶性を示すため容易にリサイクルできる。本発明は又、フォームの形、特に相対密度が0.05乃至0.5であるフォームの形の前述の製品に関する。又、好ましくは前述の組成物から製造されたフォームシートに関する。“シート”という用語は、その他の寸法に関しては低い、実質的に一様な厚さ(一般的にmmのオーダーの厚さ)の製品を意味する。これらのフォームシートの製造には、平坦なダイを具備する押出機を用いるのが便利である。そのようなシートは、押出又はその後の製造の後インラインであるか否かに関係なく、1種以上のあらゆる種類のその他のシートと有利に積層しうる。本発明の組成物からフォームを製造するには、例えば、窒素、CO₂、アルカン(プロパン、ブタン、ペンタン

等)又はある種のフッ素化ガス(HCFC、HFC等)のような気体をその加工時に(例えば押出機中)溶融状態の組成物に注入するか、又はその加工前又は加工中に、前記組成物が加工されるときに放出しうる1種以上の添加剤を組成物に均質混合するような、いずれかの公知の技術を使用しうる。特にその加工前又は加工中に、アゾジカルボンアミド又はその誘導体の一、OBSSH、TSS、重炭酸ナトリウム、くえん酸等のような1種以上の発泡剤を、好ましくはポリマーの重量に対して1乃至20重量%均質混合することが可能である。その加工前又は加工中に、炭酸カルシウム又はタルクのような1種以上の核剤を、好ましくはポリマーの重量に対して0.1乃至10重量%均質混合することも可能である。

【0013】本発明の組成物により製造されたフォームは、フォーム及び表面シートのような層を含む多層製品の製造に有利に使用しうる。この表面シートは、好ましくは架橋組成物(B)を調製するのと同じようにして製造する。特に好ましくは、表面シートはフォーム組成物(B)と同一の成分を含む。これらの成分は組成物

(B)とほぼ同一の割合で(5%以内)存在するのが有利である。この態様は、これらの多層製品のリサイクルの見地から非常に有利である。本発明の利点の一は、その主題を形成する組成物が同時にフォーム及びシート of 製造に適し、したがってフォーム及びシートを含む多層製品の製造に適するという点である。これらの製品は、それらの種々の成分(表面シート、フォーム組成物(A)、フォーム組成物(B))が大きな化学的親和性を有し、かつ架橋成分の架橋が一般的に限定された程度であるために非常に容易にリサイクルしうる。本発明の組成物は特に、例えば、ダッシュボード、ドア、内壁等のような、陸上の自動車、海上の船又は航空機の内部装飾品のためのシート of 製造に使用しうる。このため、本発明の別の主題は、自動車の内部装飾品のための製品、特にシート of 製造における前述の組成物の用途に関する。

【0014】前述の本発明の組成物の調製においては、組成物(A)の任意の異なる成分は必ずしも、例えば押出機で予め溶融及び混合し、次いで再び固化する必要はない。組成物(A)の種々の成分と予め調製した架橋組成物(B)を混合し、次いで全体を溶融して、例えばシートのような最終製品に変換することも全く可能である。更に、本発明は又、

- i) 組成物(A)及び(B)の混合物を加圧下で溶融し、
 - ii) 1種以上のガスを加圧下でそれに注入し、かつ
 - iii) ガスを含む混合物(A)/(B)を押し出された混合物の膨張を引き起こすような条件下で押し出す、
- 前述のようなフォームの形の製品を製造する方法にも関する。部分的に架橋したフォームの製造に関する従来の方法に対し、本発明においては架橋、特に反応押出工程

が含まず(架橋は、架橋組成物(B)の調製中に予め起こる。)、工業的見地から有利である。押出条件は好ましくは以下のとおりである。押出機の種々のセクションの温度は、ほぼガスが注入されるあたりで最高温度となるベル型分布にしたがって調整する。平坦なダイを具備する押出機を特に使用しうる。更に、外部層には発泡剤がない円形多層ダイを使用することが可能である。次いで、得られたスリーブをスリットしてシートにすれば十分である。

【0015】

【実施例】

実施例

以下の実施例は、いかなる制限も伴わずに本発明及びその利点を説明する。実施例1は本発明によるものであり、実施例2Rは比較のためのものである。全ての割合は重量である。

実施例1

Clextrel(登録商標)BC 21 二軸スクリュエ押出機により以下の混合物を配合する。70%の顆粒状のEscorene(登録商標)UL00328 タイプのEVA、30%の綿毛状のSolvay Eltex(登録商標)PRF 110 PP、及び架橋剤として、1 phr(すなわち、EVA及びPPの総重量に対して1%)の、ポリエチレンの綿毛に500 ppmのDHB Pを吸着させたマスター配合物。押出機の出口に位置する孔を有するダイ(ダイ温度=220℃)により切断して顆粒を製造するレースを形成しうる。押出機は300回/分で回転し、総押出量は10 kg/hである。押出機内における平均滞留時間は25秒であると推定される。これらの架橋組成物(B)の顆粒を以下の成分(組成物(A)を形成する成分)と混合する。70%の前述のものと同一のEVA、30%のHifax(登録商標)CA10A PP、及び2 phrの、90%のポリプロピレンと10%のタルクを含むマスター配合物。混合物(A):(B)の重量比は70:30であった。

【0016】このようにして得られた混合物を別の押出機に導入し、ここで溶融及び均質化する。更に、予備加熱することなく、所望のフォーム密度の関数として調整された流量で、溶融混合物(A)/(B)に加圧下で窒素を注入する。ガスはこの混合物内で溶解し、その温度は押出機の排出部に向かって一様に低下する(供給ホッパーから、押出機の温度分布はまず170℃から220℃に上昇し、ダイにおいて170℃に戻る。)。次いでプラスチックを、フォームの所望の性質(特にその表面の外観)にしたがって形状及び温度の調節を慎重に選択した(その形状は特にダイの出口付近で圧力降下が最大となるのに適するようにし、熱の調節は非常に正確かつ一様にする。)環状ダイでシート of 形に押し出す。このようにして押し出されたシートを、ダイから出るとすぐに延伸する。このようにして、相対密度が0.2乃至0.5で可撓性が35 Dより低いフォームが製造され

た。

比較例2R-架橋組成物不在

架橋組成物(B)の不在下で前述の実施例を繰り返すと、低密度及び均質な構造(すなわち同様な寸法の気泡

を示す。)のフォームシートは満足には得られない。これらのフォームシートの表面の外観及び性質(特に延伸性)は特に自動車業界において使用するのに不適當である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 31/04

C 0 8 L 31/04

S